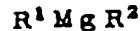


(54) PRODUCTION OF ETHYLENE/PROPYLENE COPOLYMER RUBBER
 (11) 63-54408 (A) (43) 8.3.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-197329 (22) 25.8.1986
 (71) TOA NENRYO KOGYO K.K. (72) SATOSHI UEKI(3)
 (51) Int. Cl. C08F210/16,C08F4/64

PURPOSE: To obtain the titled rubber excellent in properties when particulated in good yields, by copolymerizing ethylene with propylene in the presence of a specified catalyst.

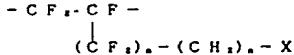
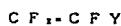
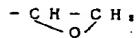
CONSTITUTION: A catalyst is obtained by mixing a catalyst component (a) obtained by contacting a metal oxide (i) which is an oxide of a Group II~IV element of the periodic table (e.g., SiO_2) with a magnesium compound (ii) of formula I [wherein R^1 is a 1~20C hydrocarbyl(oxy) and R^2 is R^1 or a halogen] at $-20\sim150^\circ\text{C}$ for 0.1~100hr and then with a silicon compound (iii) of formula II (wherein R^3 is a 1~20C hydrocarbyloxy or a halogen, R^4 is H or R^2 , and n is 1~3) at $-20\sim150^\circ\text{C}$ for 0.1~100hr, and further contacting the product with a titanium compound (iv) (e.g., TiCl_4) a 0~200C for 0.5~20hr with an organoaluminum compound (b) (e.g., triethylaluminum). Ethylene is copolymerized with propylene at $-80\sim150^\circ\text{C}$ in the presence of the above catalyst to obtain the title rubber of an ethylene content of 15~90mol%



(54) FLUORINATED COPOLYMER
 (11) 63-54409 (A) (43) 8.3.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-168248 (22) 6.7.1987
 (71) DAIKIN IND LTD (72) AKIRA OMORI(3)
 (51) Int. Cl. C08F214/26//(C08F214/26,C08F214:18,C08F214:24)

PURPOSE: To obtain the title copolymer excellent in transparency and compatibility with methyl methacrylate polymer and useful as a material for paints, by copolymerizing 1,1-difluoroethylene with a specified monomer and a fluoroolefin.

CONSTITUTION: 1,1-Difluoroethylene is copolymerized with a functional group-containing monomer of formula I (wherein X is -OH, a group of formula II or -COOH, m is 0~10 and n is 1~4) and a fluoroolefin of formula III (wherein Y is Cl, F or trifluoromethyl) at $0\sim150^\circ\text{C}$ and a pressure $\leq 50\text{kg/cm}^2\cdot\text{G}$ to obtain the title copolymer of mol.wt. of $10,000\sim500,000$, comprising 50~99mol% structural units of formula IV, 1~50mol% structural units of formula V and 30mol% or below structural units of formula VI. This copolymer is mixed with a curing agent (e.g., hexamethylene diisocyanate) to obtain a room temperature-curing fluororesin paint.



(54) PRODUCTION OF FLUORINATED VINYL COPOLYMER
 (11) 63-54410 (A) (43) 8.3.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-196876 (22) 22.8.1986
 (71) KAO CORP (72) YUTAKA YASUDA(2)
 (51) Int. Cl. C08F220/22,C08F2/06, //C09K3/18

PURPOSE: To obtain the title copolymer which is safe and is useful for surface modification of an oil-soluble substance, by solution-polymerizing a fluoroalkyl group-containing polymerizable monomer with a specified alkyl group-containing compound in an aliphatic hydrocarbon solvent.

CONSTITUTION: 10~80wt% fluoroalkyl group-containing polymerizable monomer such as a (meth)acrylate, vinyl ester, vinyl ether, fumarate (maleate) or α -olefin containing a polyfluoroalkyl group or a perfluoroalkyl group is copolymerized with 90~20wt% compound having at least one 8C or higher alkyl group, such as a (meth)acrylate, an alkylvinyl ester, an alkyl vinyl ether, an alkyl fumarate (maleate) or an α -olefin in a 5C or higher linear, branched or cyclic aliphatic hydrocarbon solvent (e.g., n-hexane).

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-54409

⑫ Int.Cl.⁴

C 08 F 214/26
//C 08 F 214/26
214:18
214:24

識別記号

MKQ

庁内整理番号

7602-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 含フッ素共重合体

⑮ 特願 昭62-168248

⑯ 出願 昭58(1983)9月21日

⑰ 特願 昭58-175123の分割

⑱ 発明者 大森 晃 大阪府茨木市山手台3-16-22
⑲ 発明者 富橋 信行 大阪府高槻市桜ヶ丘北町10-28
⑳ 発明者 犬飼 宏 大阪府摂津市昭和園8-11-710
㉑ 発明者 清水 義喜 大阪府摂津市一津屋2-21-21
㉒ 出願人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

明細書

1. 発明の名称

含フッ素共重合体

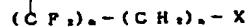
2. 特許請求の範囲

1. 式:



で表わされる構造単位 50 ~ 99 モル%、

式:



(式中、Xは-OH、-CH₂-CH₂または

-COOH基、mは0または1~10の整数、
nは1~4の整数を示す。)

で表わされる構造単位 1 ~ 50 モル%および
式:



(式中、Yは塩素、フッ素またはトリフルオロメチル基を示す。)

で表わされる構造単位 30 モル%以下(ただし、構造単位 (a)、(b) および (c) の

合計は 100モル%である。)から本質的に構成される、分子量 10,000 ~ 500,000 の含フッ素ランダム共重合体。

3. 発明の詳細を説明

(産業上の利用分野)

本発明は、塗料材料に適する官能基含有含フッ素共重合体に関する。

(従来の技術)

従来、耐候性を有する常温硬化性塗料用材料として、フルオロオレフィン、シクロヘキシリビニルエーテルおよびその他種々の单量体を共重合した共重合体が提案されている(特開昭55-25414、同57-34107および同57-34108号公報)。しかし、この共重合体は、塗料の透光性を向上させるためによく使用されるメチルメタクリレート系重合体と相溶性が良くないという問題を有している。

(発明の目的)

本発明者らは、メチルメタクリレート系重合体と相溶性の良い含フッ素共重合体を探した結果、特定の单量体を含有する含フッ素共重合体がこの

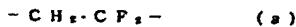
特開昭63-54409(2)

性質に優れていることを見出し、本発明に達したものである。

本発明の目的は、塗料材料等として優れている含フッ素共重合体を提供することである。

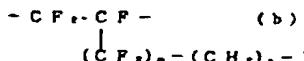
(発明の構成)

本発明に係わる含フッ素共重合体は、式：



で表わされる構造単位 50 ~ 99 モル%

および式：



(式中、X は $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ または O)

$-\text{COOH}$ 基、m は 0 または 1 ~ 10 の整数、n は 1 ~ 4 の整数を示す。)

で表わされる構造単位 1 ~ 50 モル% および式：



(式中、Y は塩素、フッ素またはトリフルオロメチル基を示す。)

で表わされる構造単位 30 モル% 以下 (ただし、構造単位 (a)、(b) および (c) の合計は 1

~95%、混合圧力も、いずれの方法でも通常 50kg/cm²G 以下である。

重合媒体は、懸濁重合では、例えば水、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンまたは1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタンあるいはこれらの混合物等、溶液重合では、例えばメチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等である。

重合開始剤は、乳化重合では、酸化剤、還元剤および遷移金属塩類からなるレドックス開始剤等、懸濁および溶液重合では、アゾ系化合物や有機過酸化物等である。酸化剤の例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリ等の過硫酸塩、還元剤の例としては、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、遷移金属塩類の例としては、硫酸鉄(II) 等、アゾ系化合物の例としては、アゾビスイソブチロニトリル等、有機過酸化物の例としては、イソーグリルバーオキシド、オクタノイルバーオキシド、ジーソーグロビルバーオキシジーカーポネット等が挙げられる。

00 モル% である。) から本質的に構成される、分子量 10,000 ~ 500,000 の含フッ素ランダム共重合体である。

本発明の含フッ素共重合体は、1,1-ジフルオロエチレン、式：



(式中、X、m および n は前記と同じ。)

で表わされる官能基を有する单量体および式：



(式中、Y は前記と同じ。)

で表わされるフルオロオレフィンを共重合させて得ることができ、通常分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (G P C) による測定で 10,000 ~ 500,000 、ガラス転移点は、-40 ~ 70 °C である。また、前記单量体の他、本発明の含フッ素共重合体の物性を損なわない範囲で他の单量体を共重合してもよい。

本発明の含フッ素共重合体は、乳化、懸濁または溶液重合で製造することができる。重合温度は、いずれの方法でも通常 0 ~ 150 °C 、好ましくは 5

本発明の含フッ素共重合体は、フッ素ゴム、成形材料等種々の用途があるが、該共重合体に硬化剤を配合し、常温硬化型フッ素樹脂塗料として用いるのが特に有用である。該共重合体を常温硬化型フッ素樹脂塗料に用いる場合、該共重合体は、1,1-ジフルオロエチレン 50 ~ 99 モル%、前記式で表わされる官能基を含有する单量体 1 ~ 50 モル% および前記式で表わされるフルオロオレフィン 30 モル% 以下を共重合したものであるのが好ましい。1,1-ジフルオロエチレン含有量が 50 モル% 以上であると塗料皮膜の耐薬品性、耐候性、耐汚染性等が良好であり、官能基を含有する单量体が 1 ~ 50 モル% 含有されると、共重合する際の共重合性や塗料とした時の硬化性が良く、フルオロオレフィンが 30 モル% 以下含有されていると、含フッ素共重合体の有機溶媒に対する溶解性が良い。

本発明の含フッ素共重合体に配合することができる硬化剤としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、水素

添加トリレンジイソシアネート等のイソシアネート類がある。このイソシアネート類は、複共重合中の官能基と反応（架橋）し、常温で塗料を硬化させる働きを有している。

本発明の含フッ素共重合体を含有する常温硬化型フッ素樹脂塗料は、通常の塗料と同様、屋外または屋内用の塗料として金属、木材、コンクリート、プラスチック等の基材に適用することができます、耐候性、耐酸性、耐汚染性等を付与することができる。また、本発明の含フッ素共重合体は、更にそのガラス転移点を低下させる单量体を少量含有することにより、フッ素ゴム材料としても有用なものである。

次に本発明の含フッ素共重合体の調製例および透光性試験例ならびに本発明の含フッ素共重合体を常温硬化型フッ素樹脂塗料材料として使用した実施例を示す。

調製例1

250 ccのオートクレーブに酢酸エチル50cc、ジイソプロピルバーオキシジカルボネート 0.5g お

CF_3 と CF のシグナルが $\delta = -40 \sim -45 \text{ ppm}$ に、单量体(1) に由来する CF のシグナルが $\delta = -90 \sim -110 \text{ ppm}$ に観測され、赤外吸収分析によれば、 O-H 、 C-H および C-F の伸縮振動に基づく吸収帯がそれぞれ $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2900 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ および $1120 \sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ に観測された。

前記 $^{19}\text{F-NMR}$ および元素分析より、前記得られた共重合体は、 VdF / 单量体(1) / $\text{CTFE} = 7/2/1$ (モル) の共重合体であった。

調製例2～4

第1表に示す各单量体を用い、調製例1と同様の条件で本発明の含フッ素共重合体を調製した。分析も調製例1と同様のことを行った。結果を第1表に示す。

調製例5

$\text{VdF} 26.3 \text{ g}$ 、 $\text{CTFE} 2.5 \text{ g}$ および式：
 $\text{CF}_3 = \text{CFCF}_2\text{COOH}$ (4)

で交わされる单量体 8.8g を使用した他は調製例1と同じ手順で共重合体を調製した。共重合体組成は、 VdF / 单量体(4) / $\text{CTFE} = 82/11/1$

および式：



で交わされる单量体 4.3g を入れ、窒素で空間部を十分置換した後、1,1-ジフルオロエチレン（以下、 VdF という。）13.0g とクロロトリフルオロエチレン（以下、 CTFE という。）6.0g を仕込んだ。

該オートクレーブを40℃の恒温槽中に48時間放置した。その後、得られた反応混合物を石油エーテル中にあけ、沈澱物を減圧下に乾燥させ、本発明の含フッ素共重合体 14.8g を得た。

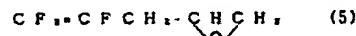
得られた共重合体の分子量は、GPC分析によれば 2万～15万の分布を有し、メチルエチルケトン中の極限粘度 ([η]) は 0.22、示差走査熱量計 (DSC) によるガラス転移温度 (T_g) は -16℃、熱分解温度 (T_d) は 336℃であった。

トリフルオロ酢酸を外部標準とする $^{19}\text{F-NMR}$ 共鳴分析 (NMR) によれば、フッ化ビニリデンに由来する CF_3 のシグナルが $\delta = -10 \sim -20 \text{ ppm}$ と $\delta = -30 \sim -39 \text{ ppm}$ に、 CTFE に由来する

T (モル)、[η]、 T_g および T_d は、それぞれ 0.15、-13℃ および 280℃ であった。

調製例6

$\text{VdF} 12.5 \text{ g}$ 、 $\text{CTFE} 3.0 \text{ g}$ および式：



で交わされる单量体 3.4g を使用した他は調製例1と同じ手順で共重合を調製した。共重合体組成は、 VdF / 单量体(5) / $\text{CTFE} = 80/8/12$ (モル)、[η]、 T_g および T_d は、それぞれ 0.18、-19℃ および 290℃ であった。

調製例7

1000 ccのオートクレーブに水 250cc、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン 250cc および单量体(1) 15.1g を仕込み、窒素で空間部を十分置換した後、 $\text{VdF} 34 \text{ g}$ および $\text{CTFE} 3.5 \text{ g}$ を仕込んだ。オートクレーブを 40℃ に加热し、十分攪拌した後イソブチリルバーオキシド 1g を仕込み重合を開始した。

重合圧力が $8.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ の一定になるように VdF / $\text{CTFE} = 9/1$ (モル) の混合ガスを供

特開昭63-54409(4)

始しながら重合を24時間継続した。

生成した共重合体を分離し、80℃で減圧乾燥を行った。得量は、85gであった。

共重合体組成は、VdF／単量体(1)／CTFE = 91/11/8 (モル)で、分子量分布、T_gおよびT_dはそれぞれ2万~20万、-21℃および341℃であった。

調製例8

1000ccのオートクレーブに水250cc、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン250ccおよび単量体(1)9.0gを仕込み、密閉で空間部を十分置換した後、VdF 31gおよびヘキサフルオロブロベン(HFP)13.0gを仕込んだ。オートクレーブを40℃に加熱し、十分攪拌した後イソブチリルバーオキシド1gを仕込み重合を開始した。

重合圧力が8.0kg/cm²Gの一定になるようにVdF/HFP = 92/8 (モル)の混合ガスを供給しながら、重合を25時間行った。

生成した重合体を分離し、80℃で減圧乾燥を行

った。得量は、80gであった。

得られた共重合体のGPCによる分子量は2万~20万、T_gは-28℃、T_dは302℃、融点(T_m)は103℃であった。共重合体組成は、VdF／単量体(1)／HFP = 90/2/8 (モル)であった。

前記調製例1~6は、本発明の含フッ素共重合体を溶液重合により調製した例である。一般にフルオロオレフィンは、溶液重合で重合を試みても重合速度が遅く、特に炭化水素系溶媒を用いた場合、全く重合しないことがあり、たとえ重合したとしてもその重合体は溶媒に対する溶解性が悪く、従来フルオロオレフィンは、ほとんど溶液重合で重合することができなかった。

前記調製例1~6の製法によれば、容易に前記単量体を用い含フッ素共重合体を調製することができ、従来ほとんど不可能であったフルオロオレフィンの溶液重合が可能になった。

懸濁重合や乳化重合で調製した共重合体は、単離・乾燥後溶媒に溶解して常温硬化型フッ素樹脂

使用として使用することができる。

第1表

調製例	共重合体組成 (モル)	(%)	T _g (℃)	T _d (℃)
2	VdF/CTFE/(1) = 8.0/1.0/1.0	0.19	-12	296
3	VdF/CTFE/(2) = 7.0/2.0/1.0	0.19	-9	300
4	VdF/CTFE/(3) = 8.0/1.0/1.0	0.22	-17	302

(注) 表中、(1)は前記と同じ、(2)は式:

CF₂=CFCH₂CH₂OHで表わされる単量体、

(3)は式: CF₂=CFCF₂CF₂CH₂CH₂OHで表わされる単量体を示す。

透光性試験

調製例1~4で得た共重合体(0.2mm厚のフィルム)について下記の各波長での透光率を測定した。結果を第2表に示す。

第2表

調製例	各波長での透光率(%)				
	400nm	500nm	600nm	700nm	800nm
1	90.8	91.6	92.1	92.0	92.1
2	89.5	90.0	90.6	90.7	90.5
3	87.0	86.5	85.5	90.1	90.2
4	90.5	91.8	92.3	92.4	92.5

実施例1~5

調製例1、2、5、7および8で得られた本発明の含フッ素共重合体各々100重量部をメチルイソブチルケトン100重量部に溶解し、得られた溶液にヘキサメチレンジイソシアネート三量体(硬化剤)を各々25重量部、22重量部、25重量部、16重量部および5重量部加え、よく混合した(順に実施例1~5に対応)。

得られた各溶液を十分に脱脂した厚さ0.2mmのアルミニウム板に塗布し、室温で7日間乾燥させた。乾燥後の塗膜を肉眼で観察したところ、いずれも透明性は良好であり、鉛筆硬度も2H以上であった。

実施例6

調製例6で得られた本発明の含フッ素共重合体10
0 重量部を各々メチルイソブチルケトン100 重量部
に溶解し、更にジエチレントリアミン（硬化剤）25
重量部を加え、よく混合した

得られた溶液を十分に脱脂した厚さ0.2mm のアル
ミニウム板に塗布し、室温で7日間乾燥させた。乾
燥後の塗膜を肉眼で観察したところ、透明性は良好
であり、鉛筆硬度も2H以上であった。

〔発明の効果〕

従来、耐候性を有する常温硬化性塗料用材料とし
て、フルオロオレフィン、シクロヘキシリビニルエ
ーテル等を主成分とする共重合体が知られているが、
この共重合体は、塗料の透光性を向上させるために
よく使用されるメチルメタクリレート系重合体と相
溶性が良くなかった。本発明の含フッ素共重合体は、
これを改良したもので、メチルメタクリレート系重
合体と溶媒の有無に関係なく相溶性が良く、共重合
体自身も優れた透光性を有している。

以上

特許出願人 ダイキン工業株式会社